

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2000-072977

(43) Date of publication of application : 07.03.2000

(51) Int.Cl. C09B 67/08  
B32B 7/02  
B41M 5/26  
C09K 9/02

(21) Application number : 10-262473 (71) Applicant : PILOT INK CO LTD

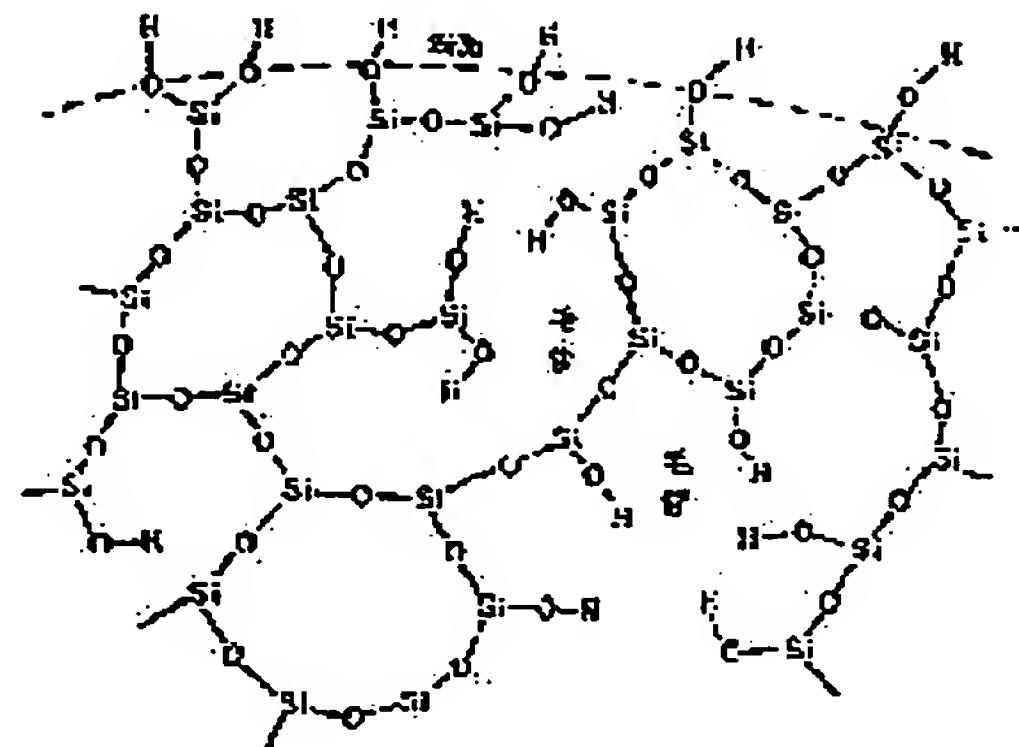
(22) Date of filing : 31.08.1998 (72) Inventor : NAKAJIMA AKIO

## (54) COLOR-CHANGING COMPOSITION AND COLOR-CHANGING LAMINATE PREPARED THEREFROM

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a compsn. which reversibly changes its color with the change in temp. and becomes transparent or translucent when it absorbs a liquid by incorporating a reversibly thermally color-changing material and a low-refractive-index pigment into the same.

**SOLUTION:** This compsn. contains a reversibly thermally color-changing material (A), a low-refractive-index pigment (B), and a binder, such as a urethane resin, (C) in a wt. ratio of A/B of (1/9)-(9/1) and in a wt. ratio of (A+B)/C of (2/10)-(10/2). Ingredient A comprises an electron-donating color-developing org. compd., an electron-accepting compd., and an org. compd. medium and is used in the form of microcapsules with sizes of 0.1-100  $\mu\text{m}$ . Ingredient B has a refractive index of 1.4-1.7 and its examples are finely particulate silicic acid, precipitated barium sulfate, and barium carbonate. There are two types of finely particulate silicic acid, dry-process silicic acid having a three-dimensional structure and wet-process silicic acid having a two-dimensional structure represented by the formula, the latter one being superior in irregular reflection of light when applied to a porous layer and thus being superior in hiding power in the normal state.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 16.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-72977

(P2000-72977A)

(43)公開日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 09 B 67/08  
B 32 B 7/02  
B 41 M 5/26  
C 09 K 9/02

識別記号

103

F I

C 09 B 67/08  
B 32 B 7/02  
C 09 K 9/02  
B 41 M 5/18

テマコード(参考)

A 2 H 0 2 6  
1 0 3 4 F 1 0 0  
C  
1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全 16 頁)

(21)出願番号

特願平10-262473

(22)出願日

平成10年8月31日 (1998.8.31)

(71)出願人 000111890

バイロットインキ株式会社

愛知県名古屋市昭和区緑町3-17

(72)発明者 中島 明雄

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地

バイロットインキ株式会社内

Fターム(参考) 2H026 AA09 BB02 BB21 DD32 DD53

EE01 FF05

4F100 AA20B AK42A AK51B AR00B

AR00C AS00B AT00A BA02

BA03 BA07 BA10A BA10B

CA13B CA13C DE04B DG11A

DJ00B GB71 GB84 JM01B

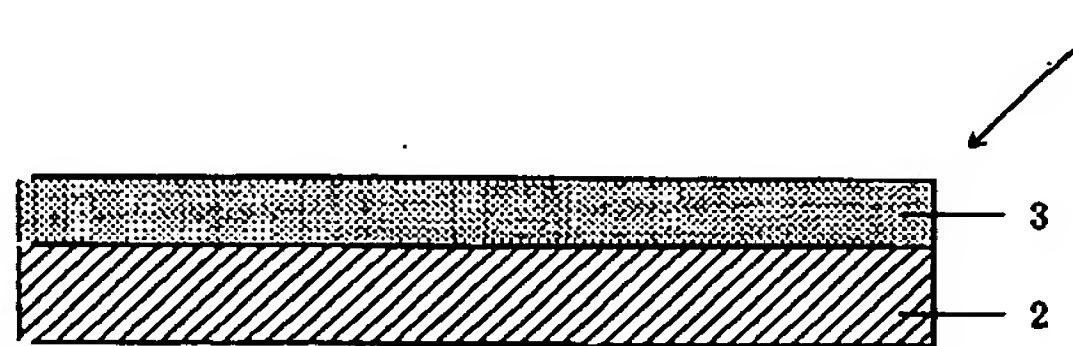
JN01A JN18B JN28B YY00B

(54)【発明の名称】変色性組成物及びそれを用いた変色性積層体

(57)【要約】

【課題】生活環境温度域の温度変化及び水等の媒体の適用により多様な様相変化を視覚することのできる変色性組成物及びそれを用いた変色性積層体を提供する。

【解決手段】可逆熱変色性材料と低屈折率顔料を含む変色性組成物及び前記組成物からなる変色性多孔質層3を支持体2に設けてなる変色性積層体1。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 可逆熱変色性材料と、低屈折率顔料とから少なくともなる変色性組成物。

【請求項2】 可逆熱変色性材料は、(イ)電子供与性呈色性有機化合物、(ロ)電子受容性化合物、(ハ)前記(イ)、(ロ)による電子授受反応を可逆的に生起させる反応媒体である化合物からなる可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料である請求項1記載の変色性組成物。

【請求項3】 低屈折率顔料が微粒子状珪酸である請求項1記載の変色性組成物。

【請求項4】 可逆熱変色性材料と低屈折率顔料の重量比が1:9~9:1である請求項1乃至3記載のいずれかの変色性組成物。

【請求項5】 バインダーを含んでなる請求項1乃至4記載のいずれかの変色性組成物。

【請求項6】 可逆熱変色性材料と低屈折率顔料の総重量と、バインダーの重量比が2:10~10:2である請求項5記載の変色性組成物。

【請求項7】 支持体上に、可逆熱変色性材料と低屈折率顔料とをバインダー中に分散状態に固着した変色性多孔質層を設けてなる変色性積層体。

【請求項8】 支持体と変色性多孔質層の間に着色剤を含む非変色層を設けてなる請求項7記載の変色性積層体。

【請求項9】 支持体が布帛である請求項7又は8記載の変色性積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は変色性組成物及びそれを用いた変色性積層体に関する。更に詳細には、熱及び/又は水等の媒体の適用により常態と異なる様相に変色する変色性組成物及びそれを用いた変色性積層体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、可逆熱変色性材料を適用した可逆熱変色性積層体は、玩具、装飾分野等に広く適用されている。又、低屈折率顔料を含む多孔質層を設け、吸液状態で透明化して常態と異なる色調の像を現出させる加工紙(例えば、特公昭50-5097号公報)等が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、前記した可逆熱変色性材料と、吸液により透明化する低屈折率顔料との併用により、前記单一材料では奏することのできない、複合効果を発現させる変色性組成物及びそれを用いた変色性積層体を提供し、玩具や装飾分野への応用展開を図ろうとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、可逆熱変色性

材料と、低屈折率顔料とから少なくともなる変色性組成物を要件とする。更には、可逆熱変色性材料は、(イ)電子供与性呈色性有機化合物、(ロ)電子受容性化合物、(ハ)前記(イ)、(ロ)による電子授受反応を可逆的に生起させる反応媒体である化合物からなる可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料であること、低屈折率顔料が微粒子状珪酸であること、可逆熱変色性材料と低屈折率顔料の重量比が1:9~9:1であること、バインダーを含んでなること、可逆熱変色性材料と低屈折率顔料の総重量と、バインダーの重量比が2:10~10:2であること等を要件とする。更には、支持体上に、可逆熱変色性材料と低屈折率顔料とをバインダー中に分散状態に固着した変色性多孔質層を設けてなる変色性積層体を要件とする。更には、支持体と変色性多孔質層の間に着色剤を含む非変色層を設けてなること、支持体が布帛であること等を要件とする。

【0005】前記可逆熱変色性材料としては、例えば、(イ)電子供与性呈色性有機化合物、(ロ)電子受容性化合物、及び、(ハ)前記両者の呈色反応を可逆的に生起させる有機化合物媒体の三成分を含む可逆熱変色性材料、液晶、 $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ 等が用いられる。前記電子供与性呈色性有機化合物と電子受容性化合物と呈色反応を可逆的に生起させる有機化合物媒体の三成分を含む可逆熱変色性材料としては、具体的には、特公昭51-35414号公報、特公昭51-44706号公報、特公昭51-44708号公報、特公昭52-7764号公報、特公平1-29398号公報、特開平7-186546号公報等に記載のものが挙げられる。前記は所定の温度(変色点)を境としてその前後で変色し、変化前後の両状態のうち常温域では特定の一方の状態しか存在しない。即ち、もう一方の状態は、その状態が発現するのに要する熱又は冷熱が適用されている間は維持されるが、前記熱又は冷熱の適用がなくなれば常温域で呈する状態に戻る、所謂、温度変化による温度-色濃度について小さいヒステリシス幅( $\Delta H$ )を示して変色するタイプである。

【0006】又、本出願人が提案した特公平4-17154号公報、特開平7-179777号公報、特開平7-33997号公報等に記載されている大きなヒステリシス特性を示して変色する感温変色性色彩記憶性材料、即ち、温度変化による着色濃度の変化をプロットした曲線の形状が、温度を変色温度域より低温側から温度を上昇させていく場合と逆に変色温度域より高温側から下降させていく場合とで大きく異なる経路を辿って変色するタイプであり、低温側変色点と高温側変色点の間の常温域において、前記低温側変色点以下又は高温側変色点以上の温度で変化させた状態を記憶保持できる特徴を有する可逆熱変色性材料も有効である。

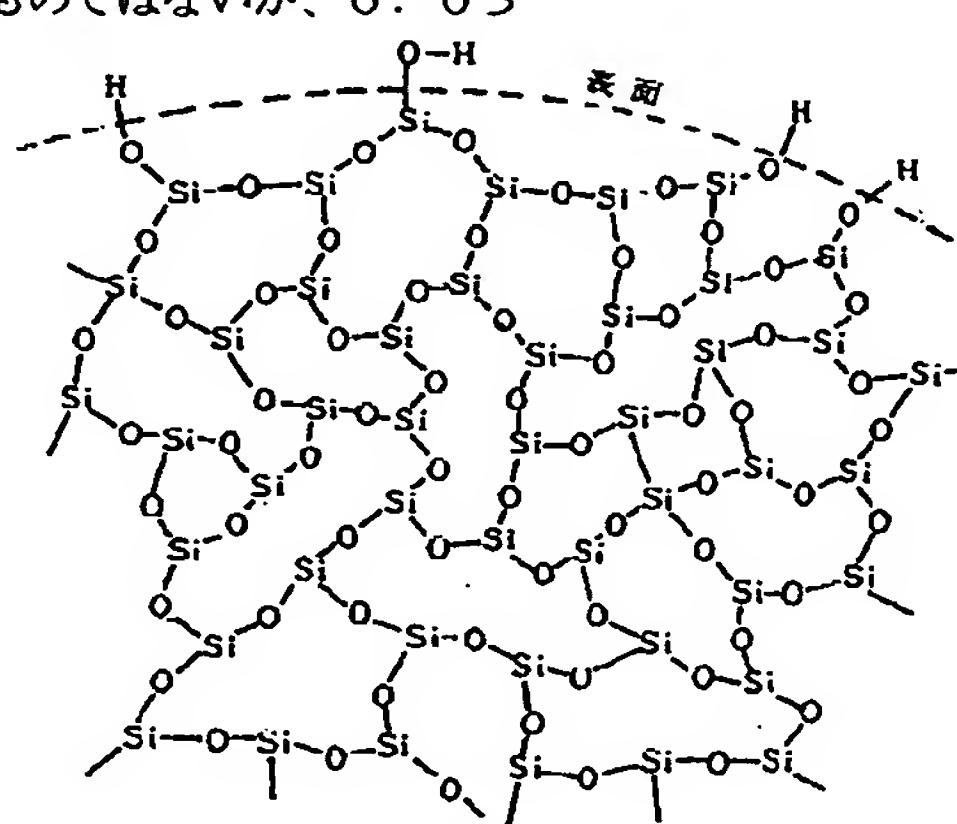
【0007】前記した電子供与性呈色性有機化合物と電子受容性化合物と呈色反応を可逆的に生起させる有機化

合物媒体の三成分を含む可逆熱変色性材料は、そのままの適用でも有効であるが、マイクロカプセルに内包して使用するのが好ましい。即ち、種々の使用条件において可逆熱変色性材料は同一の組成に保たれ、同一の作用効果を奏することができるからである。前記マイクロカプセルに内包させることにより、化学的、物理的に安定な顔料を構成でき、粒子径 $0.1 \sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 50\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 30\mu\text{m}$ の範囲が実用性を満たす。尚、マイクロカプセル化は、従来より公知の界面重合法、in situ重合法、液中硬化被覆法、水溶液からの相分離法、有機溶媒からの相分離法、融解分散冷却法、気中懸濁被覆法、スプレードライニング法等があり、用途に応じて適宜選択される。更にマイクロカプセルの表面には、目的に応じて更に二次的な樹脂皮膜を設けて耐久性を付与させたり、表面特性を改質させて実用に供することもできる。

【0008】前記低屈折率顔料としては、微粒子状珪酸、パライト粉、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、沈降性炭酸カルシウム、石膏、クレー、タルク、アルミニナホワイト、塩基性炭酸マグネシウム等が挙げられ、これらは屈折率が $1.4 \sim 1.7$ の範囲にあり、水等を吸液すると良好な透明性を示すものである。前記低屈折率顔料の粒径は特に限定されるものではないが、 $0.03$

$\sim 10.0\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。又、前記低屈折率顔料は2種以上を併用することもできる。尚、好適に用いられる低屈折率顔料としては微粒子状珪酸が挙げられる。微粒子状珪酸は非晶質の無定形珪酸として製造され、その製造方法により、四塩化ケイ素等のハロゲン化ケイ素の熱分解等の気相反応を用いる乾式法によるもの（以下、乾式法微粒子状珪酸と称する）と、ケイ酸ナトリウム等の酸による分解等の液相反応を用いる湿式法によるもの（以下、湿式法微粒子状珪酸と称する）とに大別され、いずれを用いることも可能であるが、湿式法微粒子状珪酸を用いた場合、乾式法微粒子状珪酸の系に較べて常態での隠蔽性が大きいため、微粒子状珪酸に対するバインダーの混合比率を大きくすることが可能となり、多孔質層の皮膜強度を向上させることができるので、より好適に用いられる。前記した如く多孔質層の常態での隠蔽性を満足させるために用いられる微粒子状珪酸としては、湿式法微粒子状珪酸が好ましい。これは、乾式法微粒子状珪酸と、湿式法微粒子状珪酸とでは構造が異なり、前記乾式法微粒子状珪酸は以下に示されるような珪酸が密に結合した三次元構造を形成するのに対して、

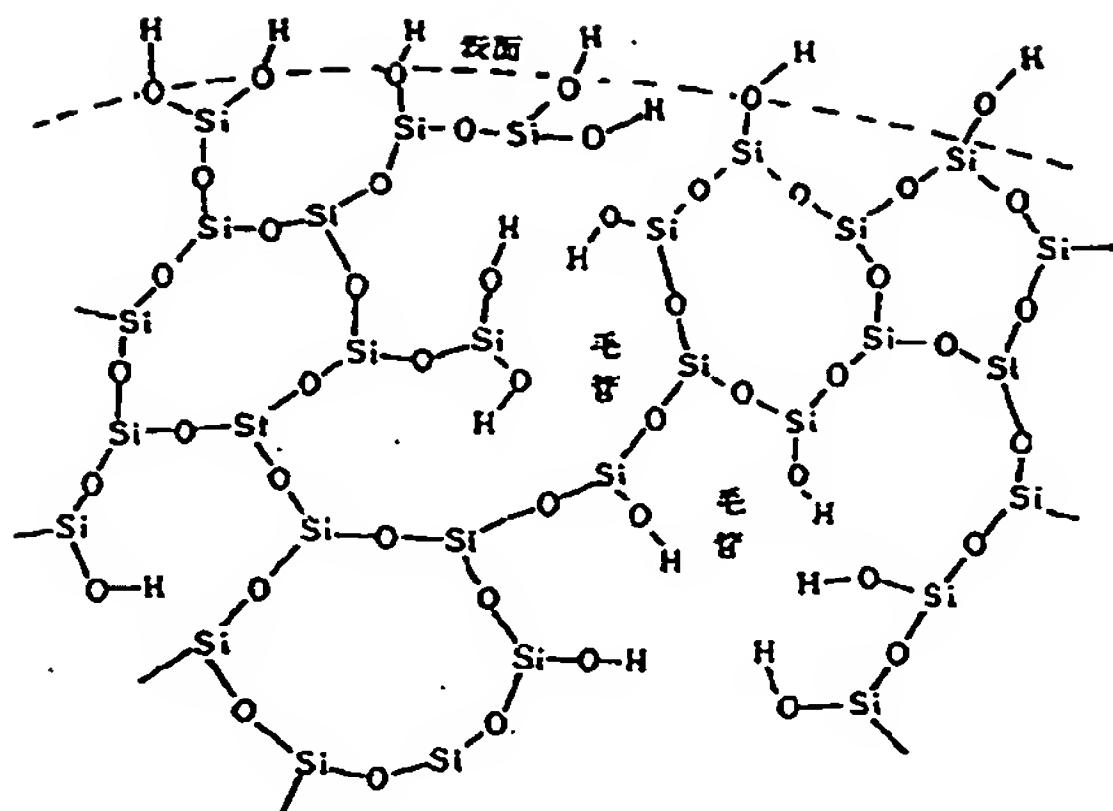
## 【化1】



湿式法微粒子状珪酸は、以下に示されるように、珪酸が縮合して長い分子配列を形成した、所謂、二次元構造部分を有している。従って、前記乾式法微粒子状珪酸と比較して分子構造が粗になるため、湿式法微粒子状珪酸を

多孔質層に適用した場合、乾式法微粒子状珪酸を用いる系と比較して乾燥状態における光の乱反射性に優れ、よって、常態での隠蔽性が大きくなるものと推察される。

## 【化2】



又、前記多孔質層に含まれる低屈折率顔料は、吸液する媒体が主に水であることから、適度の親水性を有することが望ましい。従って、湿式法微粒子状珪酸は乾式法微粒子状珪酸に比べて粒子表面にシラノール基として存在する水酸基が多く存在するため親水性が高く、好適に用いられる。

【0009】前記変色性組成物中或いは変色性多孔質層中の可逆熱変色性材料と、低屈折率顔料の重量比は1:9~9:1の範囲にあることが好ましい。これは、可逆熱変色性材料の温度変化による色変化と、低屈折率顔料による乾燥時の隠蔽性及び水の適用による透明性を共に満足させるために必要な重量比であり、好ましくは2:8~8:2の範囲である。即ち、可逆熱変色性材料の比率が低く、且つ、低屈折率顔料の比率が高いと、変色性多孔質層は低屈折率顔料により乾燥時の隠蔽性に優れるものの、水の適用によって生じる透明性に乏しく、しかも、発色状態の可逆熱変色性材料は色濃度に乏しくなる。従って、色変化が鮮明でなくなり、実用性を満足させない。又、可逆熱変色性材料の比率が高く、且つ、低屈折率顔料の比率が低いと、変色性多孔質層は消色時の熱変色性材料による残色を生じ、しかも屈折率顔料により乾燥時の隠蔽性に乏しくなる。従って、色変化が鮮明でなくなり、実用性を満足させない。尚、前記可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料を用いる場合も、前記した重量比であることが好ましい。

【0010】前記可逆熱変色性材料（好適には、前記マイクロカプセル化顔料）及び低屈折率顔料はバインダーを結合剤として含むビヒクル中に分散されて変色性組成物となし、対象物に塗布した後、揮発分を乾燥させて変色性多孔質層を形成する。前記バインダーとしては、ウレタン系樹脂、ナイロン樹脂、酢酸ビニル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、アクリル酸エステル共重合樹脂、アクリルポリオール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、マレイン酸樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、スチレン共重合樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン共

重合樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン共重合樹脂、メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合樹脂、カルボキシル化NBR樹脂、カルボキシル化SBR樹脂、ブタジエン樹脂、クロロプロレン樹脂、メラミン樹脂、及び前記各樹脂エマルジョン、カゼイン、澱粉、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0011】前記変色性多孔質層は、従来より公知の一般的な塗膜と比較して着色剤に対するバインダーの混合比率が小さい傾向にあり、十分な皮膜強度が得られ難い。よって、耐洗濯性、耐擦過性が必要となる用途においては、上述のバインダーのうち、ナイロン樹脂、アクリル酸エステル樹脂、アクリル酸エステル共重合樹脂、或いは、ウレタン系樹脂を少なくとも含有することが好ましい。前記ウレタン系樹脂としては、ポリエステル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ウレタン樹脂、ポリエーテル系ウレタン樹脂等があり、2種以上を併用することもできる。又、前記樹脂が水に乳化分散したウレタン系エマルジョン樹脂や、イオン性を有するウレタン樹脂（ウレタンアイオノマー）自体のイオン基により乳化剤を必要とすることなく自己乳化して、水中に溶解及至分散したコロイド分散型（アイオノマー型）ウレタン樹脂を用いることもできる。尚、前記ウレタン系樹脂は水性ウレタン系樹脂又は油性ウレタン系樹脂のいずれを用いることもできるが、本発明においては水性ウレタン系樹脂、殊に、ウレタン系エマルジョン樹脂やコロイド分散型ウレタン系樹脂が好適に用いられる。前記ウレタン系樹脂は単独で用いることができるが、支持体の種類や皮膜に必要とされる性能に応じて、他のバインダーを併用することもできる。ウレタン系樹脂以外のバインダーを併用する場合、実用的な皮膜強度を得るために、前記変色性多孔質層のバインダー中にウレタン系樹脂を固形分重量比率で30%以上含有させることが好ましい。前記バインダーにおいて、架橋性のものは任意の架橋剤を添加して架橋されることにより、さらに皮膜強度を向上させることができる。前記バインダーには、水と

の親和性に大小が存在するが、これらを組み合わせることにより、多孔質層中への浸透時間、浸透度合い、浸透後の乾燥の遅速を調整することができる。更には、適宜分散剤を添加して前記調整をコントロールすることができる。

【0012】前記変色性組成物或いは変色性多孔質層中の、可逆熱変色性材料と低屈折率顔料の総重量と、バインダーの重量比は2:10~10:2の範囲にあることが好ましい。これは、可逆熱変色性材料と低屈折率顔料の複合による、温度変化による色変化と乾燥時の隠蔽性及び水の適用による透明性、及び、被膜の耐久性を共に満足させるために必要な重量比であり、好ましくは3:10~10:3の範囲である。即ち、可逆熱変色性材料と低屈折率顔料の総重量の比率が低く、且つ、バインダーの比率が高いと、温度変化或いは水の適用により所望の様相変化を示し難くなる。又、可逆熱変色性材料と低屈折率顔料の総重量の比率が高く、且つ、バインダーの比率が低いと、被膜の耐久性に乏しくなる。尚、前記可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料を用いる場合も、前記した重量比であることが好ましい。

【0013】更に、前記層中には、従来より公知の二酸化チタン被覆雲母、酸化鉄-二酸化チタン被覆雲母、酸化鉄被覆雲母、グアニン、絹雲母、塩基性炭酸鉛、酸性硫酸鉛、オキシ塩化ビスマス等の金属光沢顔料を添加したり、一般染料、顔料を添加して色変化を多様にすることもできる。

【0014】前記支持体としては、織物、編物、組物、不織布等の布帛、紙、合成紙、布帛、植毛或いは起毛布、合成皮革、レザー、プラスチック、ガラス、陶磁器、木材、石材等、すべて有効である。

【0015】前記変色性組成物を用いて、従来より公知の方法、例えば、スクリーン印刷、オフセット印刷、グラビヤ印刷、コーティング、タンポ印刷、転写等の印刷手段、刷毛塗り、スプレー塗装、静電塗装、電着塗装、流し塗り、ローラー塗り、浸漬塗装、等の手段により変色性多孔質層を形成することができる。

【0016】本発明の変色性積層体には、必要によって、一般染料、顔料を含む非変色性インキを塗布して非変色層を設けたり、二酸化チタン被覆雲母、酸化鉄-二酸化チタン被覆雲母、酸化鉄被覆雲母、グアニン、絹雲母、塩基性炭酸鉛、酸性硫酸鉛、オキシ塩化ビスマス等の金属光沢顔料を含むインキを塗布して金属光沢層を設けることもできる。又、保護層や光安定剤層を適宜設けることもできる。具体的には、前記光安定剤層は紫外線吸収剤、酸化防止剤、老化防止剤、一重項酸素消光剤、スーパーオキシドアニオン消光剤、オゾン消色剤、可視光線吸収剤、赤外線吸収剤から選ばれる光安定剤を分散状態に固着した層である。尚、帯電防止剤、極性付与剤、搖変性付与剤、消泡剤等を必要に応じ、可逆熱変色層や多孔質層に添加して機能を向上させることもでき

る。

【0017】本発明の変色性積層体を詳しく説明すると、支持体上に可逆熱変色性材料及び低屈折率顔料を含む変色性組成物によって変色性多孔質層を設けることにより、可逆熱変色性材料が有色から無色に可逆的に変色すると共に環境温度において発色状態の場合は、前記材料が変色する温度域の媒体を積層体に付着させると、支持体の色調が視認される。又、手触したり、温風、冷風等を吹きつける等、媒体を付着させずに加温、又は冷却すると、可逆熱変色性組成物が消色して低屈折率顔料の色調が視認される。更に、可逆熱変色性材料が有色から無色に可逆的に変色すると共に環境温度において消色状態の場合は、可逆熱変色性材料を変色させることのない温度域の媒体を積層体に付着させると支持体の色調が視認され、前記材料が変色する温度域の媒体を積層体に付着させると、発色した組成物の色調もしくは発色した材料の色調と支持体の色調の混色が視認される。尚、前記した構成における可逆熱変色性材料は、有色から無色に可逆的に変色する材料が好適に用いられる。更に、前記変色性多孔質層は低屈折率顔料を含む層であるため、下層の色調を完全に隠蔽することができ、下層が濃色であっても明るい色調を呈することができる。又、可逆熱変色性材料として前記感温変色性色彩記憶性材料を用いることにより、環境温度に左右されることなく色調を保持できるため、より複雑且つ多彩な様相を示すことのできる変色性積層体を得ることができる。

【0018】前記した積層体の構造において、支持体と変色性多孔質層の間に非変色層を設けることによって色彩及び様相変化の自由度が広がる。前記非変色層は一般染料又は顔料を含む層であり、必要によって文字、記号、図形等の図柄層であってもよい。更に、前記非変色層は蛍光性染料又は顔料を着色剤として含有する層であることにより、より多彩な色変化を示す積層体を得ることができる。尚、前記変色性多孔質層は必要により文字、記号、図形等の図柄層であってもよい。又、変色性多孔質層上に、文字、記号、図形等の図柄層を設けることもできる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の変色性組成物により形成した変色性積層体は、平面状に限らず、線状、凹凸状、立体状等多様な形態が有効である。前記変色性積層体の具体的な実施形態としては、例えば、ぬいぐるみ、人形、レインコート等の人形用衣装、傘や鞄等の人形用付属品、水鉄砲の標的、車や船を模した模型、人間と人形の手形や足形等の形跡を現すボード等の玩具類、水筆紙、水筆シート等の教習具類、文房具類、ドレス、水着、レインコート等の衣類、雨靴等の靴類、防水加工を施した本、カレンダー等の印刷物類、スタンプカード、パズル、各種ゲーム等の娯楽用具類、ウェットスーツ、浮袋、水泳用浮板等の遊泳又は潜水用具類、コースタ

一、コップ等の台所用具類、その他、傘、造花、当りくじ等が挙げられる。又、各種インジケーターとして適用することもでき、例えば、配管、パイプ、水槽、タンク等の液洩れ検知、禁水性薬品の輸送や保管場所での水漏れ検知、結露、降雨等の検知、使い捨ておむつの尿の検知、各種容器やプールの液量、水深検知、土壤中の水分検知等が挙げられる。

## 【0020】

【実施例】以下に実施例を示す。尚、実施例中の部は重量部を表す。

## 実施例1(図1参照)

支持体2として厚み50μmのポリエチレンテレフタレート製透明フィルム上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料(含水率50重量%、青色→無色、30°C未満で青色、30°C以上で無色)20部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸(商品名:ニップシールE-200、日本シリカ工業(株)製)10部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン(商品名:ハイドランAP-10、大日本インキ化学工業(株)製)45部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合攪拌してなる水性スクリーンインキ(変色性材料)を150メッシュのスクリーン版を用いて全面にベタ印刷を行ない、100°Cにて3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成して変色性積層体1を得た。前記積層体は、乾燥状態且つ24°Cの室温下では白色不透明状態を呈していたが、冷蔵庫中で15°C以下に冷却すると変色性多孔質層が白色不透明状態から青色不透明状態となり、冷蔵庫から取り出して室温で放置してもこの状態を保持する。前記積層体を温風で30°C以上に加温すると、再び元の白色不透明状態になり、室温下ではこの状態を保持した。又、前記積層体を20°Cの水中に浸漬させると、変色性多孔質層が白色不透明状態から無色半透明状態になるため、支持体による黄色半透明が視覚され、水が付着した状態ではその状態を保持していた。前記積層体を水中から取り出して放置すると、水が蒸発、乾燥するに従って徐々に白色不透明になり、完全乾燥した状態では再び白色不透明状態となる。次いで、前記積層体を10°Cの冷水中に浸漬させると、変色性多孔質層が白色不透明状態から青色半透明状態になるため、支持体の黄色と混色になった緑色が視覚される。前記積層体を冷水中から取り出して室温下で放置すると、水が蒸発、乾燥するに従って変色性多孔質層が徐々に青色不透明状態に変化して完全乾燥した状態では青色不透明状態が視覚される。更に、40°Cの温水中に前記積層体を浸漬すると、変色性多孔質層が白色不透明状態から無色半透明状態になるため、支持体による黄色半透明が視覚され、40°Cの温水中ではその状態を保持しており、40°Cの温水から取り出して室温下で放置しても、水が付着した状態では黄色半透明状態を示していたが、乾燥するに従って徐々に白色不透明状態になり、完全乾燥した状態では白色不透明状態となり、室温下ではこの状態を保持していた。又、前記黄色半透明状態及び緑色半透明状態の視覚的な透過性は、変色体の裏面にある物品等を視覚するには十分な透過性を有していた。前記したように温度変化及び水媒体の付着及び乾燥により、色調及び透明性が変化し、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。尚、透明性に関しては裏面に載置した物品等を視覚するのに十分な透過性を有していた。

## 【0021】実施例2(図1参照)

支持体2として厚み50μmのポリエチレンテレフタレート製黄色透明フィルム上に、感温変色性色彩記憶性材料を内包したマイクロカプセル顔料(含水率50重量%、青色→無色、15°C以下で青色、30°C以上で無色)20部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸(商品名:ニップシールE-200A、日本シリカ工業

(株)製)10部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン(商品名:ハイドランAP-10、大日本インキ化学工業(株)製)55部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合攪拌してなる水性スクリーンインキ(変色性材料)を180メッシュのスクリーン版を用いて全面にベタ印刷を行ない、100°Cで3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、乾燥状態且つ24°Cの室温下では白色不透明状態を呈していたが、冷蔵庫中で15°C以下に冷却すると変色性多孔質層が白色不透明状態から青色不透明状態となり、冷蔵庫から取り出して室温で放置してもこの状態を保持する。前記積層体を温風で30°C以上に加温すると、再び元の白色不透明状態になり、室温下ではこの状態を保持した。又、前記積層体を20°Cの水中に浸漬させると、変色性多孔質層が白色不透明状態から無色半透明状態になるため、支持体による黄色半透明が視覚され、水が付着した状態ではその状態を保持していた。前記積層体を水中から取り出して放置すると、水が蒸発、乾燥するに従って徐々に白色不透明になり、完全乾燥した状態では再び白色不透明状態となる。次いで、前記積層体を10°Cの冷水中に浸漬させると、変色性多孔質層が白色不透明状態から青色半透明状態になるため、支持体の黄色と混色になった緑色が視覚される。前記積層体を冷水中から取り出して室温下で放置すると、水が蒸発、乾燥するに従って変色性多孔質層が徐々に青色不透明状態に変化して完全乾燥した状態では青色不透明状態が視覚される。更に、40°Cの温水中に前記積層体を浸漬すると、変色性多孔質層が白色不透明状態から無色半透明状態になるため、支持体による黄色半透明が視覚され、40°Cの温水中ではその状態を保持しており、40°Cの温水から取り出して室温下で放置しても、水が付着した状態では黄色半透明状態を示していたが、乾燥するに従って徐々に白色不透明状態になり、完全乾燥した状態では白色不透明状態となり、室温下ではこの状態を保持していた。又、前記黄色半透明状態及び緑色半透明状態の視覚的な透過性は、変色体の裏面にある物品等を視覚するには十分な透過性を有していた。前記したように温度変化及び水媒体の付着及び乾燥により、色調が変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0022】実施例3(図2参照)

支持体2として厚み110μmの白色合成紙上に、ピンク色蛍光顔料(商品名:エポカラーFP-10、(株)日本触媒製)10部、水性ウレタンエマルジョン(商品名:Neorez-R972、ゼネカ(株)製)60部、水10部、エチレングリコール5部、シリコーン系水系インキ用消泡剤0.5部、水系インキ用増粘剤3部、レベリング剤1部、エポキシ系架橋剤2部を均一に

混合攪拌してなるピンク色の水性スクリーンインキにて、150メッシュのスクリーン版を用いて全面にベタ印刷し、80℃で約5分間乾燥硬化させてピンク色の非変色層4を形成した。次いで、前記非変色層4上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、青色→無色、30℃未満で青色、30℃以上で無色）20部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-200A、日本シリカ工業（株）製〕10部、バインダーとして水性アクリルエマルジョン〔商品名：モビニール972、ヘキスト合成（株）製〕45部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合攪拌してなる水性スクリーンインキ（変色性材料）を180メッシュのスクリーン版を用いて全面にベタ印刷を行ない、100℃で3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、24℃の室温下では変色性多孔質層が青色を呈していたが、乾燥した熱風で30℃以上に加温すると青色が消色して白色状態となる。前記積層体は30℃以上ではその状態を呈していたが、送風を止めて30℃未満になると再び元の青色となった。前記積層体を40℃の温水中に浸漬させると変色性多孔質層の青色が消色し、且つ、半透明化するため、非変色層4のピンク色が視認され、この状態は40℃の温水中で保持された。更に、前記積層体を40℃の温水から取り出して、約20℃の水中に浸漬させると、変色性多孔質層が青色半透明化状態となるため、青色とピンク色が混色となつた紫色になる。前記積層体を水中から取り出して室温下で放置すると、乾燥するに従って徐々に変色性多孔質層が不透明化するため紫色から青色に変化し、完全乾燥により元の青色になった。前記したように温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、色調が変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0023】実施例4（図1参照）

支持体2として青色のナイロンタフタ布上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、ピンク色→無色、20℃未満でピンク色、20℃以上で無色）15部、低屈折率顔料として乾式法微粒子珪酸〔商品名：アエロジル130、日本アエロジル（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW920、大日本インキ化学工業（株）製〕40部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤4.0部を均一に混合攪拌してなる水性スクリーンインキ（変色性材料）を180メッシュのスクリーン版を用いて全面にベタ印刷を行ない、130℃で3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、乾燥状態且つ24℃の室温下では青地にピンク色の花柄が描かれた状態であり、乾燥した熱風で30℃以上に加温すると変色性多孔質層が消色してピンク色の花柄から白色の花柄に変化し、30℃以上では青地に白色の花柄が描かれた状態を示していたが、送風を止めて30℃未満

温下では白色状態を呈していたが、冷蔵庫で20℃未満に冷却すると変色性多孔質層がピンク色に変色した。前記様相は20℃未満ではその状態を呈していたが、冷蔵庫から取り出して室温で放置すると再び元の白色となつた。ついで、10℃の氷水中に浸漬させると、変色性多孔質層はピンク色になると共に半透明化するため、支持体の青色と混色になつた紫色が視認され、10℃の氷水中ではその状態を保持しており、氷水から取り出して室温下で放置すると、水が付着している状態では変色性多孔質層が消色して紫色から青色に変化し、乾燥するに従って変色性多孔質層が不透明化するため青色から白色に変化し、完全乾燥により元の白色になった。更に、30℃の水中に浸漬すると、変色性多孔質層が半透明化するため支持体の青色が視認され、30℃の水中ではその状態を呈しており、30℃の水中から取り出して、室温で放置させると、乾燥するに従って白色へと徐々に変化し、完全乾燥により元の白色となつた。前記したように温度変化、水媒体の付着及び乾燥により色調が変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0024】実施例5（図3参照）

支持体2として厚み80μmの白色合成紙上に、青色顔料〔商品名：SSブルーGLL、山陽色素（株）製〕1部、白色顔料〔商品名：SSホワイトU、山陽色素（株）製〕5部、水性ウレタンエマルジョン〔商品名：Neorez-R972、ゼネカ（株）製〕60部、水10部、エチレングリコール5部、シリコーン系水系インキ用消泡剤0.5部、水系インキ用増粘剤3部、レベリング剤1部、エポキシ系架橋剤2部を均一に混合攪拌してなる水性スクリーンインキにて、150メッシュのスクリーン版を用いて全面にベタ印刷し、80℃で約5分間乾燥硬化させて青色の非変色層4を形成した。次いで、前記非変色層4上に可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、ピンク色→無色、30℃未満でピンク色、30℃以上で無色）20部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-200A、日本シリカ工業（株）製〕10部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランAP-20、大日本インキ化学工業（株）製〕55部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、エポキシ系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合攪拌してなる水性スクリーンインキ（変色性材料）を180メッシュのスクリーン版を用いて花柄の印刷を行ない、80℃で3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、乾燥状態且つ24℃の室温下では青地にピンク色の花柄が描かれた状態であり、乾燥した熱風で30℃以上に加温すると変色性多孔質層が消色してピンク色の花柄から白色の花柄に変化し、30℃以上では青地に白色の花柄が描かれた状態を示していたが、送風を止めて30℃未満

に放冷させると再びピンク色の花柄となった。ついで、40℃の温水中に浸漬させると、変色性多孔質層は消色すると共に半透明化するため全面が青色になり、40℃の温水中ではその状態を保持していたが、40℃の温水中から取り出して約20℃の水中に浸漬させると、変色性多孔質層がピンク色を呈して非変色層の青色と混色になつた紫色の花柄が描かれた状態になった。更に、水中から取り出して室温下で放置すると、乾燥するに従って徐々に紫色の花柄からピンク色の花柄に変化し、完全乾燥により元のピンク色の花柄となった。前記したように温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、色調及びデザインが変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0025】実施例6（図4参照）

支持体2として黄色のポリエステルサテン生地上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、ピンク色→無色、28℃未満でピンク色、28℃以上で無色）15部、低屈折率顔料として乾式法微粒子珪酸〔商品名：アエロジルOX50、日本アエロジル（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW930、大日本インキ化学工業（株）製〕40部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤4.0部を均一に混合攪拌してなるピンク色水性スクリーンインキ（変色性材料）、及び、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、青色→無色、28℃未満で青色、28℃以上で無色）15部を用いた以外は前記と同様に調製した青色水性スクリーンインキ（変色性材料）をそれぞれ用いて、180メッシュのスクリーン版にて蝶の図柄を印刷し、130℃にて3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、24℃の室温下では黄色地にピンク色と青色の蝶の図柄が描かれた様相を示していたが、指触により28℃以上に加温すると変色性多孔質層が消色して白色の蝶の図柄に変化し、28℃以上ではその状態を呈していたが、28℃未満になると再びピンク色と青色の蝶の図柄に戻る。ついで、35℃の温水中に前記積層体を浸漬させると、変色性多孔質層は消色すると共に半透明化するため全面が黄色となり、28℃以上の温水中ではその状態を呈していた。前記積層体を温水中から取り出して約20℃の水中に浸漬させると変色性多孔質層が発色してピンク色と黄色が混色となつた赤色の蝶の図柄、及び、青色と黄色が混色となつた緑色の蝶の図柄が現出し、水中から取り出して室温で乾燥するに従って蝶の図柄の色調が変化し、完全乾燥により再び黄色地にピンク色と青色で描かれた蝶の図柄となつた。前記したように温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、色調及びデザインが変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

きた。

## 【0026】実施例7（図4参照）

支持体2としてABS製の青色ミニカーのボディに、感温変色性色彩記憶性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、ピンク色→無色、15℃以下でピンク色、30℃以上で無色）20部、低屈折率顔料として、湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-200A、日本シリカ工業（株）製〕10部、バインダーとして水性カルボキシル化NBRエマルジョン〔商品名：ラックスターDM401、大日本インキ化学工業（株）製〕47部、水20部、イソプロピルアルコール20部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性レベリング剤1.0部を均一に混合攪拌してなる水性スプレーインキ（変色性材料）を用いてスプレー塗装し、40℃で約1時間乾燥させて複数の星型の変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、乾燥状態且つ24℃の室温下では青色のミニカーのボディ上にピンク色の星型が描かれていたが、乾燥した熱風で30℃以上に加温すると変色性多孔質層が消色して星型が白色になり、24℃の室温下ではその状態を保持していた。前記積層体を冷蔵庫で15℃以下に冷却すると再びピンク色の星型となり、24℃の室温に戻してもその状態を保持していた。次いで、40℃の温水中に前記積層体を浸漬させると、変色性多孔質層は消色すると共に半透明化するため、全面が青色のミニカーとなり、40℃の温水中より取り出しても水が付着した状態では青色を呈していたが、乾燥するに従って変色性多孔質層が不透明化するため、青色のボディ上に白色の星型が現出し、完全乾燥すると青色のボディに白色の星が描かれた状態となつた。更に、約15℃の氷水中に浸漬させると、変色性多孔質層はピンク色になると共に半透明化するため、ピンク色と青色が混色となつた紫色の星型が視覚され、氷水から取り出して水が付着している状態では、紫色の星柄であったが、乾燥するに従って変色性多孔質層が不透明化するため、徐々に紫色の星柄からピンク色の星柄に変化し、完全乾燥するとピンク色の星型となつた。前記したように温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、色調及びデザインが変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0027】実施例8（図5参照）

支持体2として厚み110μmの白色合成紙上に、ピンク色蛍光顔料〔商品名：エポカラーFP-10、（株）日本触媒製〕10部、水性ウレタンエマルジョン〔商品名：Neorez-R972、ゼネカ（株）製〕60部、水10部、エチレングリコール5部、シリコーン系水系インキ用消泡剤0.5部、水系インキ用増粘剤3部、レベリング剤1部、エポキシ系架橋剤2部を均一に混合攪拌してなるピンク色の水性スクリーンインキ、及び、黄色蛍光顔料〔商品名：エポカラーFP-117、（株）日本触媒製〕10部、水性ウレタンエマルジョン

〔商品名：Neorez-R972、ゼネカ（株）製〕60部、水10部、エチレングリコール5部、シリコーン系水系インキ用消泡剤0.5部、水系インキ用増粘剤3部、レベリング剤1部、エポキシ系架橋剤2部を均一に混合攪拌してなる黄色の水性スクリーンインキをそれぞれ用いて、150メッシュのスクリーン版にてピンク色のインキでハート柄、黄色のインキで星柄を印刷し、60℃で約5分間乾燥硬化させて非変色層4を形成した。次いで、非変色層4上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、青色→無色、30℃未満で青色、30℃以上で無色）20部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-200A、日本シリカ工業（株）製〕10部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランAP-20、大日本インキ化学工業（株）製〕50部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、エポキシ系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合攪拌してなる水性スクリーンインキ（変色性材料）を109メッシュのスクリーン版を用いて全面にベタ印刷を行ない、70℃で3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、24℃の室温下では全面が青色を呈していたが、乾燥した熱風で30℃以上に加温すると変色性多孔質層が消色して、全面が白色状態となり、30℃以上ではその状態を呈していたが、送風を止めて30℃未満になると再び元の青色になった。ついで、40℃の温水中に前記積層体を浸漬すると、変色性多孔質層は消色すると共に半透明化して、白地にピンク色のハート柄と黄色の星柄が描かれた状態となり、40℃の温水中ではその状態を保持していた。前記積層体を40℃の温水中から取り出して、約20℃の水道水に浸漬させると、変色性多孔質層が発色して青地に青色とピンク色が混色になった紫色のハート柄と、青色と黄色が混色になった緑色の星柄が描かれた状態に変化し、水道水から取り出して室温で放置すると、乾燥するに従って徐々に全面が青色に変化し、完全乾燥により再び元の全面が青色の状態となつた。前記したように温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、色調が変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0028】実施例9（図5参照）

支持体2として厚み50μmの黄色不透明のPETフィルム上に、ピンク色蛍光顔料〔商品名：エポカラーFP-10、（株）日本触媒製〕10部、水性ウレタンエマルジョン〔商品名：Neorez-R972、ゼネカ（株）製〕60部、水10部、エチレングリコール5部、シリコーン系水系インキ用消泡剤0.5部、水系インキ用増粘剤3部、レベリング剤1部、エポキシ系架橋剤2部を均一に混合攪拌してなるピンク色の水性スクリーンインキ、及び、オレンジ色蛍光顔料〔商品名：エポ

カラーFP-40、（株）日本触媒製〕10部、水性ウレタンエマルジョン〔商品名：Neorez-R972、ゼネカ（株）製〕60部、水10部、エチレングリコール5部、シリコーン系水系インキ用消泡剤0.5部、水系インキ用増粘剤3部、レベリング剤1部、エポキシ系架橋剤2部を均一に混合攪拌してなるオレンジ色の水性スクリーンをそれぞれ用いて、150メッシュのスクリーン版にてピンク色のハート柄とオレンジ色の星柄を印刷し、80℃にて約5分間乾燥硬化させて非変色層4を形成した。次いで、前記非変色層4上に、感温変色性色彩記憶性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、青色→無色、15℃以下で青色、30℃以上で無色）20部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-200A、日本シリカ工業（株）製〕10部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランAP-20、大日本インキ化学工業（株）製〕50部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合攪拌してなる水性スクリーンインキ（変色性材料）を109メッシュのスクリーン版を用いて全面にベタ印刷を行ない、100℃にて3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成して変色性積層体1を得た。前記積層体は、24℃の室温では全面が青色を呈していたが、乾燥した熱風で30℃以上に加温すると変色性多孔質層が消色して白色になり、24℃の室温に戻してもその状態を呈していた。前記積層体の裏面より氷を付着させて15℃以下に冷却すると再び全面が元の青色の状態となった。ついで、40℃の温水中に前記積層体を浸漬させると、変色性多孔質層が消色し、且つ、半透明化するため、黄色地にピンク色のハート柄とオレンジ色の星柄が描かれた状態となり、40℃の温水中ではその状態を保持していたが、温水中から取り出して約10℃の氷水中に浸漬させると変色性多孔質層が青色になるため、支持体の黄色と混色となった緑色地に、ピンク色と青色が混色となった紫色のハート柄とオレンジ色と青色が混色となった茶色の星柄が描かれた状態へと変化し、更に、氷水中から取り出して室温下で放置すると、乾燥するに従って紫色のハート柄と茶色の星柄から全面が青色に徐々に変化し、完全乾燥により全面が元の青色の状態となった。前記したように温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、色調が変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0029】実施例10（図6参照）

支持体2として、青色のABS製のミニカーのボディに、黄色顔料（ノババームイエローH10G、チバガイギー社製）3部、油性アクリル樹脂溶液〔商品名：アクリディクA165、大日本インキ化学工業（株）製〕30部、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂5部、キシレン

30部、MIBK 40部を均一に混合攪拌、溶解させてなる黄色の油性スプレーインキをスプレー塗装し、室温で乾燥させて星柄の非変色層4を設けた。次いで、前記非変色層4上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、ピンク色→無色、30°C未満でピンク色、30°C以上で無色）20部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-200A、日本シリカ工業（株）製〕10部、バインダーとして水性ウレタン樹脂〔商品名：ハイドランAPX101、大日本インキ化学工業（株）製〕45部、水10部、イソプロピルアルコール20部、シリコーン系消泡剤0.5部を均一に混合攪拌してなる水性スプレーインキ（変色性材料）用いて、前記星柄を隠蔽できる大きさの円形をスプレー塗装し、40°Cで約1時間乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、24°Cの室温では青色のボディにピンク色の円形が塗装された状態を示していたが、ドライヤーの温風で加温すると円形がピンク色から白色へ変化し、30°C以上ではその状態を呈していたが、加温を止めて、室温下で放置すると、再びピンク色に戻った。ついで、40°Cの温水中に前記積層体を浸漬させると、変色性多孔質層は消色し、且つ、半透明化するため、青色のボディに黄色の星型が塗装された状態となり、温水中ではその状態を呈していたが、温水中から取り出して約20°Cの水中に浸漬させると、変色性多孔質層がピンク色になるため、支持体の青色とピンク色が混色となった紫色の円形中に、非変色層の黄色とピンク色が混色となった赤色の星柄が塗装された状態へと変化し、水中ではその状態を呈していた。水中から取り出して乾燥させると再び青色のボディにピンク色の円形が描かれた状態となった。前記したように温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、色調が変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0030】実施例11（図2参照）

支持体2として、50デニールポリエステルトリコット白色生地上に、オレンジ色蛍光顔料〔商品名：エポカラーFP-40、（株）日本触媒製〕10部、水性アクリルエマルジョン〔商品名：ポリゾールAP-50、昭和高分子（株）製〕60部、水10部、エチレングリコール5部、シリコーン系水系インキ用消泡剤0.5部、水系インキ用増粘剤3部、レベリング剤1部、イソシアネート系架橋剤2部を均一に混合攪拌してなるオレンジ色の水性スクリーンインキ、及び、黄色蛍光顔料〔商品名：エポカラーFP-117、（株）日本触媒製〕10部、水性アクリルエマルジョン〔商品名：ポリゾールAP-50、昭和高分子（株）製〕60部、水10部、エチレングリコール5部、シリコーン系水系インキ用消泡剤0.5部、水系インキ用増粘剤3部、レベリング剤1部、エポキシ系架橋剤2部を均一に混合攪拌してなる黄色の水性スクリーンインキをそれぞれ用いて、150メ

ッシュのスクリーン版にて縦縞模様を印刷し、120°Cで約3分間乾燥硬化させて非変色層4を形成した。次いで、感温変色性色彩記憶性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、ピンク色→無色、15°C以下でピンク色、30°C以上で無色）15部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ミズカシルP-527、水澤化学工業（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW930、大日本インキ化学工業（株）製〕60部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤4.0部を均一に混合攪拌してなるピンク色水性スクリーンインキ（変色性材料）、及び、感温変色性色彩記憶性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、青色→無色、15°C以下で青色、30°C以上で無色）15部を用いた以外は前記と同様に調製した青色水性スクリーンインキ（変色性材料）をそれぞれ用いて、109メッシュのスクリーン版にて前記非変色層4の縦縞模様と直交する横縞模様を印刷して変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、24°Cの室温下では変色性多孔質層のピンク色と青色の横縞模様が視覚されるが、ドライヤーで30°C以上に加温すると変色性多孔質層が消色して白色状態となり、室温下で放置してもその状態を保持していた。前記積層体を約10°Cの冷風で冷却すると、再び白色状態からピンク色と青色の横縞模様に変化し、室温下でその状態を保持していた。ついで、約40°Cの温水中に前記積層体を浸漬させると変色性多孔質層は消色し、且つ、半透明化するため、非変色層によるオレンジ色と黄色の縦縞模様に変化し、約40°Cの温水中ではその状態を示していたが、温水中から取り出して約10°Cの氷水中に浸漬させると変色性多孔質層が発色するため赤色、緑色、茶色からなる格子模様に変化し、約10°Cの氷水中ではその状態を呈していたが、氷水から取り出して室温下に放置すると、乾燥するに従って格子模様から徐々に横縞模様へと変化し、完全乾燥によりピンク色と青色の横縞模様となった。前記したように、温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、色調及びデザインが変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0031】実施例12（図7参照）

支持体2として、40デニールナイロントリコット蛍光ピンク色生地上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、黄色→無色、15°C未満で黄色、15°C以上で無色）15部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-1011、日本シリカ工業（株）製〕15部、バインダーとして水性アクリルエマルジョン〔商品名：モビニール700、ヘキスト合成（株）製〕35部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤

0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合攪拌してなる黄色水性スクリーンインキ（変色性材料）及び、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、青色→無色、15°C未満で青色、15°C以上で無色）15部を用いた以外は前記と同様に調製した青色水性スクリーンインキ（変色性材料）をそれぞれ用いて、150メッシュのスクリーン版にて波模様を印刷し、100°Cで3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成した。更に、前記変色性多孔質層3上に、蛍光ピンク色顔料〔商品名：エポカラーFP-1000N、（株）日本触媒製〕10部、水性アクリルエマルジョン〔商品名：ポリゾールAP-50、昭和高分子（株）製〕60部、水10部、エチレングリコール5部、シリコーン系水系インキ用消泡剤0.5部、水系インキ用増粘剤3部、レベリング剤1部、イソシアネート系架橋剤2部を均一に混合攪拌してなるピンク色の水性スクリーンインキを用いて、180メッシュのスクリーン版にて水玉模様を印刷し、130°Cで3分間硬化乾燥させて非変色層4を形成して変色性積層体1を得た。前記積層体は、約24°Cの室温下では白地に蛍光ピンク色の水玉模様が描かれた状態を呈していたが、冷風で15°C未満に冷却すると白地部分が黄色と青色の波柄に変化し、15°C以下ではその状態を示していたが、冷却を止めて室温下で放置すると再び波柄が白色に変化した。ついで、約20°Cの氷中に浸漬させると、変色性多孔質層が消色し、且つ、半透明化するため、非変色層と支持体の色調が同調して全面が蛍光ピンク色になり、水中ではその状態を呈していたが、10°Cの氷水中に浸漬させると変色性多孔質層が発色するため、青色と蛍光ピンク色が混色となった紫色、及び、黄色と蛍光ピンク色が混色となった赤色の波柄上に、非変色層の蛍光ピンク色の水玉模様が描かれた状態へと変化し、10°Cの氷水中ではその状態を維持していた。前記積層体を氷水中から取り出して室温下で放置すると、水が付着した状態では前記した状態からピンク色ベタ状態へと変化し、完全乾燥すると、白地に蛍光ピンク色の水玉模様が描かれた状態となつた。前記したように、温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、色調及びデザインが変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0032】実施例13（図8参照）

支持体2として、50デニールポリエステルトリコット白色生地上に、オレンジ色、ピンク色、青色、黄色、及び、緑色の水性布用インキをそれぞれ用いて花柄模様をスクリーン印刷し、120°Cで約3分間乾燥硬化させて非変色層4を形成した。次いで、前記非変色層4上の全面に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、青色→無色、30°C未満で青色、30°C以上で無色）25部、バインダーとして水性アクリルエマルジョン〔商品名：モビニール967、ヘ

キスト合成（株）製〕50部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤5.0部を均一に混合攪拌してなる可逆熱変色性青色水性スクリーンインキ（変色性材料）を用いて、80メッシュのスクリーン版にてベタ印刷し、120°Cで3分間乾燥硬化させて可逆熱変色層5を形成した。更に、前記可逆熱変色層5上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、ピンク色→無色、30°C未満でピンク色、30°C以上で無色）、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-1011、日本シリカ工業（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW-930、大日本インキ化学工業（株）製〕55部、水10部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤4.5部を均一に混合攪拌してなるピンク色の水性スクリーンインキ（変色性材料）を用いて、150メッシュのスクリーン版にてハート模様を印刷し、100°Cで3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、24°Cの室温下では青地にピンク色のハート柄が描かれた状態を示していたが、約40°Cの温水中に浸漬させると可逆熱変色層が消色すると共に、変色性多孔質層が消色、半透明化するため、非変色層による鮮やかな花柄模様が視覚され、40°Cの温水中ではその状態を示していたが、約20°Cの氷中に浸漬させると、可逆熱変色層及び変色性多孔質層が発色するため、青地上にピンク色と青色が混色になった紫色のハート柄が描かれた状態へと変化し、水中ではその状態を示していた。次いで、前記積層体を水中から取り出して室温下で放置すると、乾燥するに従ってハート柄が徐々にピンク色へと変化し、完全乾燥により、青地にピンク色のハート柄が描かれた状態となつた。前記したように、温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、色調及びデザインが変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0033】実施例14（図9参照）

支持体2として、白色のナイロンタフタ布上に、ピンク色、黄色、青色の水性布用スクリーンインキを用いて、150メッシュのスクリーン版にてハート柄を印刷し、100°Cで5分間乾燥硬化させて非変色層4を形成した。次いで、前記非変色層4上の全面に、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-200A、日本シリカ工業（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW-920、大日本インキ化学工業（株）製〕30部、水20部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.0部を均一に

混合搅拌してなる白色の水性スクリーンインキを用いて、100メッシュのスクリーン版にてベタ印刷し、130℃で3分間硬化乾燥させて多孔質層6を形成した。更に、前記多孔質層6上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、黄色→無色、30℃未満で黄色、30℃以上で無色）15部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-1011、日本シリカ工業（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW-920、大日本インキ化学工業（株）製〕40部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.0部を均一に混合搅拌してなる白色の水性スクリーンインキを用いて、100メッシュのスクリーン版にてベタ印刷し、130℃で3分間硬化乾燥させて多孔質層6を形成した。更に、前記多孔質層6上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、黄色→無色、30℃未満で黄色、30℃以上で無色）15部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-1011、日本シリカ工業（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW-920、大日本インキ化学工業（株）製〕35部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合搅拌してなる黄色水性スクリーンインキ（変色性材料）、及び、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、青色→無色、30℃未満で青色、30℃以上で無色）15部を用いた以外は前記と同様に調製した青色水性スクリーンインキ（変色性材料）、及び、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、ピンク色→無色、30℃未満でピンク色、30℃以上で無色）15部を用いた以外は前記と同様に調製したピンク色水性スクリーンインキ（変色性材料）をそれぞれ用いて、150メッシュのスクリーン版にて黄色と青色とピンク色の月、星、流れ星の図柄を全面に印刷し、100℃にて3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、24℃の室温下では、白地に月、星、流れ星の図柄を示していたが、約40℃の温水中に浸漬させると多孔質層が半透明化すると共に、変色性多孔質層は消色、半透明化するため、非変色層によりハート柄が視覚されるようになり、温水中ではその状態を示していたが、約20℃の水中に浸漬させると、変色性多孔質層が発色して月、星、流れ星の図柄とハート柄が混在したデザインとなり、色調もピンク色と黄色が重なった部分は赤色に、ピンク色と青色が重なった部分は紫色に、黄色と青色が重なった部分は緑色に変化した。前記積層体を水中から取り出して室温下に放置すると、暫くは前記図柄が混在した状態を示していたが、乾燥すると月、星、流れ星の図柄に戻った。前記したように、温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、色調及びデザインが変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0034】実施例15（図10参照）

支持体2として、白色のポリエステルサテン布上に、ピンク色、黄色、青色の水性スクリーンインキを用いて、150メッシュのスクリーン版にて円形、三角形、四角形の図柄を印刷し、100℃にて5分間乾燥硬化させて非変色層4を形成した。次いで、前記非変色層4上に、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-200A、日本シリカ工業（株）製〕15

部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW-920、大日本インキ化学工業（株）製〕30部、水20部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.0部を均一に混合搅拌してなる白色の水性スクリーンインキを用いて、100メッシュのスクリーン版にてベタ印刷し、130℃で3分間硬化乾燥させて多孔質層6を形成した。更に、前記多孔質層6上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、黄色→無色、30℃未満で黄色、30℃以上で無色）15部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-1011、日本シリカ工業（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW-920、大日本インキ化学工業（株）製〕35部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合搅拌してなる黄色水性スクリーンインキ（変色性材料）、及び、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、青色→無色、30℃未満で青色、30℃以上で無色）15部を用いた以外は前記と同様に調製した青色水性スクリーンインキ（変色性材料）、及び、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、ピンク色→無色、30℃未満でピンク色、30℃以上で無色）15部を用いた以外は前記と同様に調製したピンク色水性スクリーンインキ（変色性材料）をそれぞれ用いて、150メッシュのスクリーン版にて水玉模様を印刷し、100℃で3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、24℃の室温下では白地に水玉模様が描かれた状態を示していたが、約40℃の温水中に浸漬させると、多孔質層が半透明化すると共に、変色性多孔質層は消色、半透明化するため、非変色層による鮮やかな黄色、青色、ピンク色の図柄へと変化し、温水中ではその状態を示していたが、約20℃の水中に浸漬させると、変色性多孔質層が発色するため、円形、三角形、四角形の図柄と水玉模様が混在したデザインとなり、色調もピンク色と黄色が重なった部分は赤色に、ピンク色と青色が重なった部分は紫色に、黄色と青色が重なった部分は緑色に変化した。前記積層体を水中から取り出して室温下に放置すると、暫くは前記図柄が混在した状態を示していたが、乾燥すると白地に水玉模様が描かれた状態になつた。前記したように、温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、色調及びデザインが変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0035】実施例16（図9参照）

支持体2として、白色のポリエステルサテン布上に、ピンク色の水性スクリーンインキを用いて、150メッシ

ュのスクリーン版にて全面にベタ印刷し、100℃で5分間乾燥硬化させて非変色層4を形成した。次いで、前記非変色層4上の全面に、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-200A、日本シリカ工業（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW-920、大日本インキ化学工業（株）製〕30部、水20部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.0部を均一に混合攪拌してなる白色の水性スクリーンインキを用いて、100メッシュのスクリーン版にてベタ印刷し、130℃で3分間硬化乾燥させて多孔質層6を形成した。更に、前記多孔質層6上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、黄色→無色、30℃未満で青色、30℃以上で無色）25部、バインダーとして水性アクリルエマルジョン〔商品名：モビニール967、ヘキスト合成（株）製〕50部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤5.0部を均一に混合攪拌してなる可逆熱変色性青色水性スクリーンインキ（変色性材料）を用いて、80メッシュのスクリーン版にてベタ印刷し、120℃で3分間乾燥硬化させて可逆熱変色層5を形成した。更に、前記可逆熱変色層5上の全面に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、ピンク色→無色、30℃未満でピンク色、30℃以上で無色）15部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-1011、日本シリカ工業（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW-920、大日本インキ化学工業（株）製〕35部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合攪拌してなる黄色水性スクリーンインキ（変色性材料）、及び、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、ピンク色→無色、30℃未満でピンク色、30℃以上で無色）15部を用いた以外は同様に調製したピンク色水性スクリーンインキ（変色性材料）、及び、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（青色→無色、30℃未満で青色、30℃以上で無色）15部を用いた以外は前記と同様に調製した青色水性スクリーンインキ（変色性材料）をそれぞれ用いて、150メッシュのスクリーン版にて月、星、流れ星の図柄を全面に印刷し、100℃で3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、24℃の室温下では、黄色の月、ピンク色の星、青色の流れ星の図柄が描かれた状態を示していたが、約40℃の温水中に浸漬させると多孔質層が半透明化すると共に、変色性多孔質層が消色、半透明化するため、非変色層による全面が鮮やかなピンク色に変化し、温水中ではその状態を呈していたが、約20℃の水中に浸漬させると、変色性多孔質層が発色して非変色層のピンク色と混色になった赤色、ピンク色、紫色の月、星、流れ星の図柄へと変化し、約20℃の水道水中ではその状態を呈していた。前記積層体を室温下に放置すると、暫くは赤色、ピンク色、紫色の図柄が視覚されるが、乾燥すると黄色、ピンク色、青色の図柄に戻った。前記したように、温度変化及び水媒体の付着及び乾燥により、色調及びデザインが変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0036】実施例17（図11参照）

支持体2として、白色のポリエステルサテン布上に、ピンク色、黄色、青色の水性スクリーンインキを用いて、150メッシュのスクリーン版にて月、星、流れ星の図柄を印刷し、100℃で5分間乾燥硬化させて非変色層4を形成した。次いで、前記非変色層4上の全面に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、青色→無色、30℃未満で青色、30℃以上で無色）25部、バインダーとして水性アクリルエマルジョン〔商品名：モビニール967、ヘキスト合成（株）製〕50部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤5.0部を均一に混合攪拌してなる可逆熱変色性青色水性スクリーンインキ（変色性材料）を用いて、80メッシュのスクリーン版にてベタ印刷し、120℃で3分間乾燥硬化させて可逆熱変色層5を形成した。更に、前記可逆熱変色層5上の全面に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、ピンク色→無色、30℃未満でピンク色、30℃以上で無色）15部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-1011、日本シリカ工業（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW-920、大日本インキ化学工業（株）製〕35部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合攪拌してなるピンク色水性スクリーンインキ（変色性材料）を用いて、150メッシュのスクリーン版にてベタ印刷し、100℃で3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、24℃の室温下では全面がピンク色の状態を示していたが、約40℃の温水中に浸漬させると可逆熱変色層が消色すると共に変色性多孔質層も消色、半透明化するため、鮮やかなピンク色、黄色、青色の月、星、流れ星の図柄へと変化し、温水中ではその状態を呈していたが、約20℃の水中に浸漬させると、可逆熱変色層及び変色性多孔質層が発色するため全面が紫色に変化し、水中ではその状態を示していたが、室温下に放置すると、暫くは全面が紫色を示していたが、乾燥すると全面がピンク色に戻った。前記したように、温度変化及び水媒体の付着及び乾燥により、色調及びデザインが変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0037】実施例18（図8参照）

支持体2として、50Dポリエステルトリコット白色布上に、黄色、淡い茶色、濃い茶色の水性スクリーンインキを用いて、150メッシュのスクリーン版にて豹の柄を印刷し、120℃で3分間乾燥硬化させて非変色層4を形成した。次いで、前記非変色層4上の全面に、可逆

熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、黒色→無色、30℃未満で黒色、30℃以上で無色）25部、バインダーとして水性アクリルエマルジョン〔商品名：モビニール967、ヘキスト合成（株）製〕50部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤5.0部を均一に混合攪拌してなる可逆熱変色性黒色水性スクリーンインキ（変色性材料）を用いて、80メッシュのスクリーン版にてベタ印刷し、120℃で3分間乾燥硬化させて可逆熱変色層5を形成した。更に、前記可逆熱変色層5上に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、黄色→無色、30℃未満で黄色色、30℃以上で無色）15部、低屈折率顔料として、湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-1011、日本シリカ工業（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW-920、大日本インキ化学工業（株）製〕35部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合攪拌してなる黄色水性スクリーンインキ（変色性材料）を用いて、150メッシュのスクリーン版にて虎の柄を印刷し、100℃で3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、24℃の室温下では黒色と黄色の虎柄が視覚されていたが、約40℃の温水中に浸漬させると可逆熱変色層が消色すると共に変色性多孔質層も消色、半透明化するため、非変色層による豹柄へと変化し、温水中ではその状態を呈していたが、約20℃の水中に浸漬させると、可逆熱変色層及び変色性多孔質層が発色するため黒色、及び、黄色と黒色の混色による茶色の虎柄へと変化し、約20℃の水中ではその状態を呈していたが、水道水より取り出して乾燥すると再び黄色と黒色の虎柄となった。前記したように、温度変化及び水媒体の付着及び乾燥により、色調及びデザインが変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0038】実施例19（図2参照）

支持体2として、50Dポリエステルトリコット白色布上に、ピンク色の水性スクリーンインキを用いて全面にベタ印刷し、120℃で3分間乾燥硬化させて非変色層4を形成した。次いで、前記非変色層4上の全面に、可逆熱変色性材料を内包したマイクロカプセル顔料（含水率50重量%、黄色→無色、30℃未満で黄色、30℃以上で無色）15部、低屈折率顔料として湿式法微粒子珪酸〔商品名：ニップシールE-1011、日本シリカ工業（株）製〕15部、バインダーとして水性ウレタンエマルジョン〔商品名：ハイドランHW-920、大日本インキ化学工業（株）製〕35部、水15部、プロピレングリコール3部、シリコーン系消泡剤0.5部、

水性インキ用増粘剤3部、ブロックイソシアネート系水性インキ用架橋剤3.5部を均一に混合攪拌してなる黄色水性スクリーンインキ（変色性材料）を用いて、150メッシュのスクリーン版にてベタ印刷し、100℃で3分間硬化乾燥させて変色性多孔質層3を形成し、変色性積層体1を得た。前記積層体は、24℃の室温下では全面が黄色の状態であったが、約40℃の温水中に浸漬させると変色性多孔質層が消色し、且つ、半透明化するため、非変色層による鮮やかな蛍光ピンク色へと変化し、温水中ではその状態を呈していたが、約20℃の水中に浸漬させると変色性多孔質層が発色して黄色とピンク色が混色となった赤色へと変化し、水中ではその状態を示していたが、水道水より取り出して乾燥すると再び全面が黄色となった。更に、前記積層体をドライヤーで30℃以上に加温すると、変色性多孔質層が消色して全面が白色となり、30℃以上ではその状態を呈していたが、加温を止めて、室温下で放置すると再び黄色になった。前記したように、温度変化、水媒体の付着及び乾燥により、4段階に色調が変化し、又、この現象は何度も繰り返し行なうことができた。

## 【0039】

【発明の効果】本発明変色性組成物は、温度変化により可逆的に変色すると共に、吸液により透明又は半透明化するものであり、バインダーを含むビヒクルに分散させて塗料、インキ等の加工に便宜な液状物となし、支持体上に変色性多孔質層を形成できる。前記変色性多孔質層を形成した変色性積層体は、生活環境温度域の温度変化による熱変色性機能と、水等の媒体の適用により透明乃至不透明変化機能が複合した多彩な変色を効果的に発現できる。前記変化した様相は、繰り返し、可逆的に再現できるため、玩具、意匠、ファッション、装飾分野等に応用展開が可能である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明変色性積層体の一実施例の縦断面説明図である。

【図2】本発明変色性積層体の他の実施例の縦断面説明図である。

【図3】本発明変色性積層体の他の実施例の縦断面説明図である。

【図4】本発明変色性積層体の他の実施例の縦断面説明図である。

【図5】本発明変色性積層体の他の実施例の縦断面説明図である。

【図6】本発明変色性積層体の他の実施例の縦断面説明図である。

【図7】本発明変色性積層体の他の実施例の縦断面説明図である。

【図8】本発明変色性積層体の他の実施例の縦断面説明図である。

【図9】本発明変色性積層体の他の実施例の縦断面説明

図である。

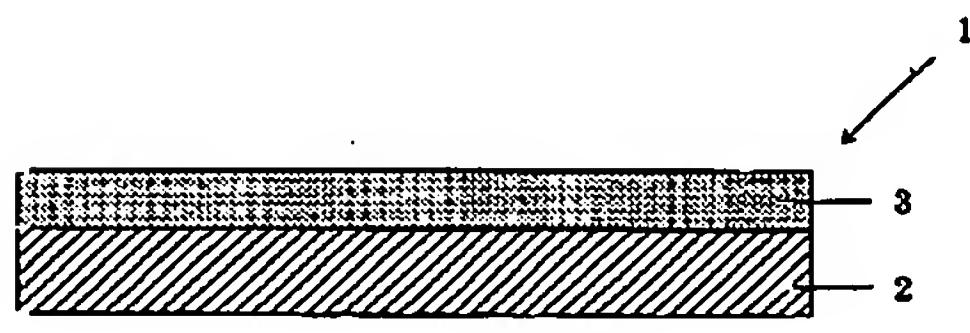
【図10】本発明変色性積層体の他の実施例の縦断面説明図である。

【図11】本発明変色性積層体の他の実施例の縦断面説明図である。

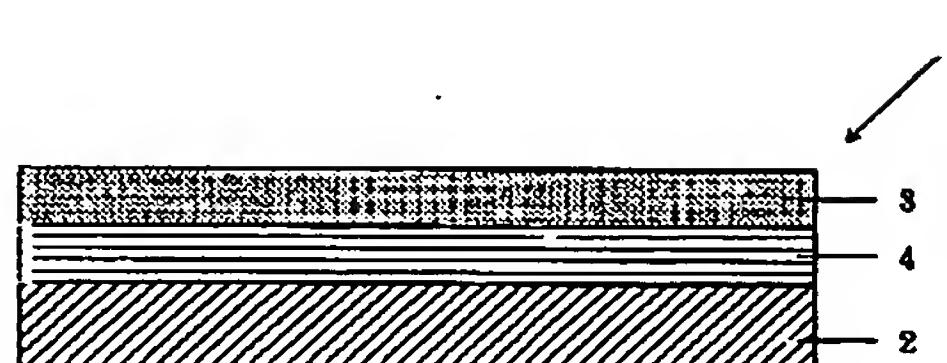
【符号の説明】

- 1 変色性積層体
- 2 支持体
- 3 変色性多孔質層
- 4 非変色層
- 5 可逆熱変色層
- 6 多孔質層

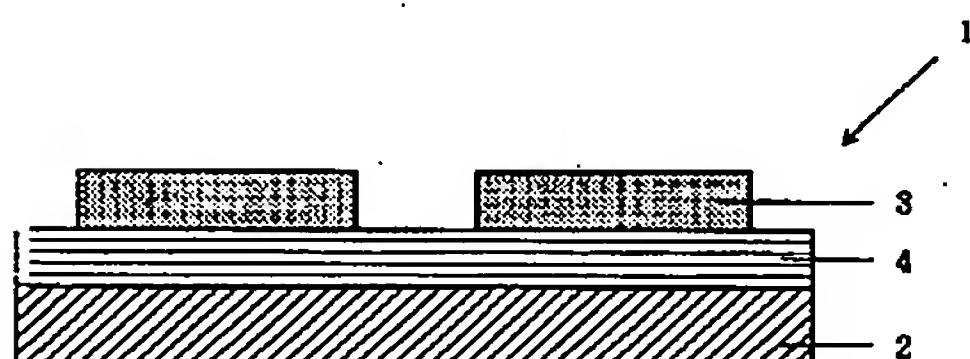
【図1】



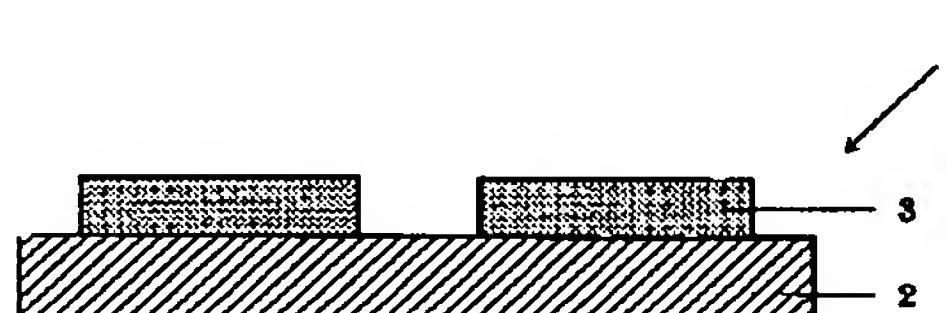
【図2】



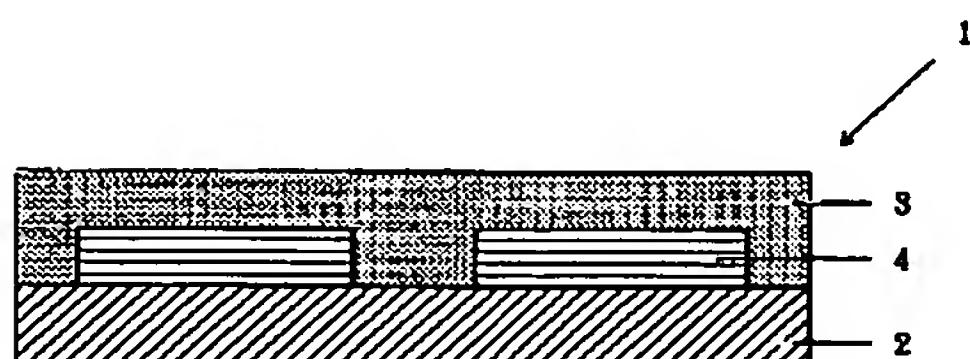
【図3】



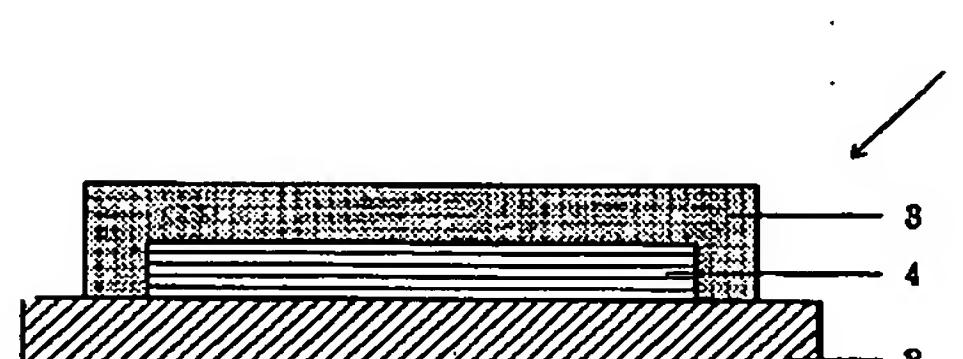
【図4】



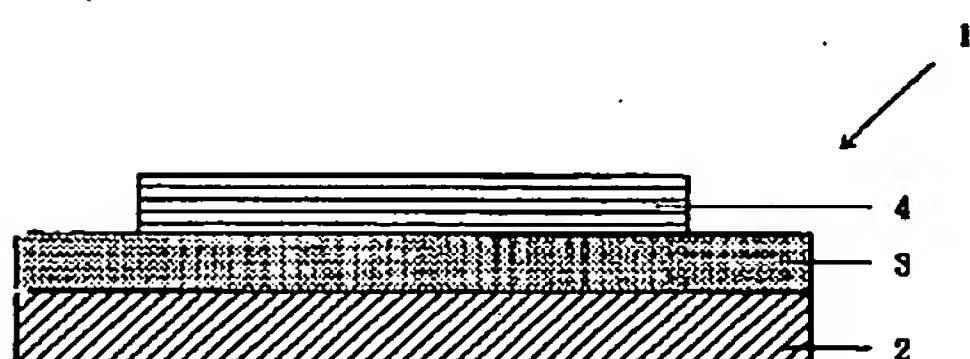
【図5】



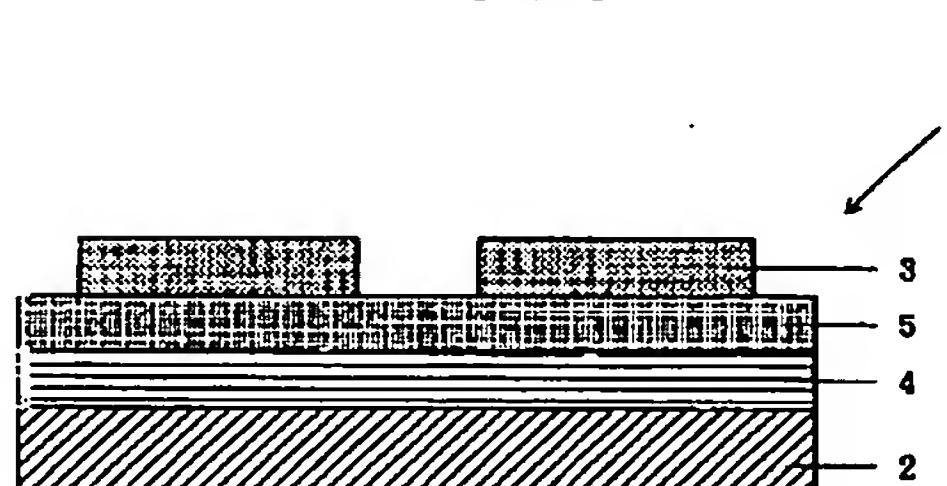
【図6】



【図7】

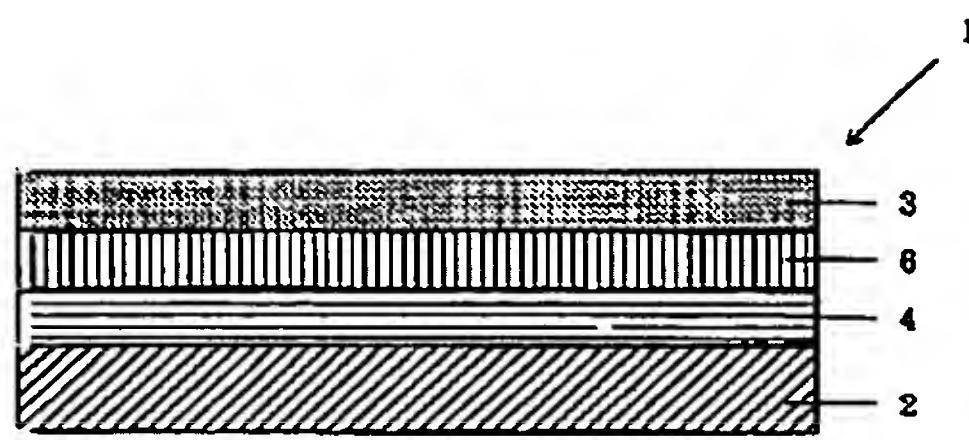


【図8】

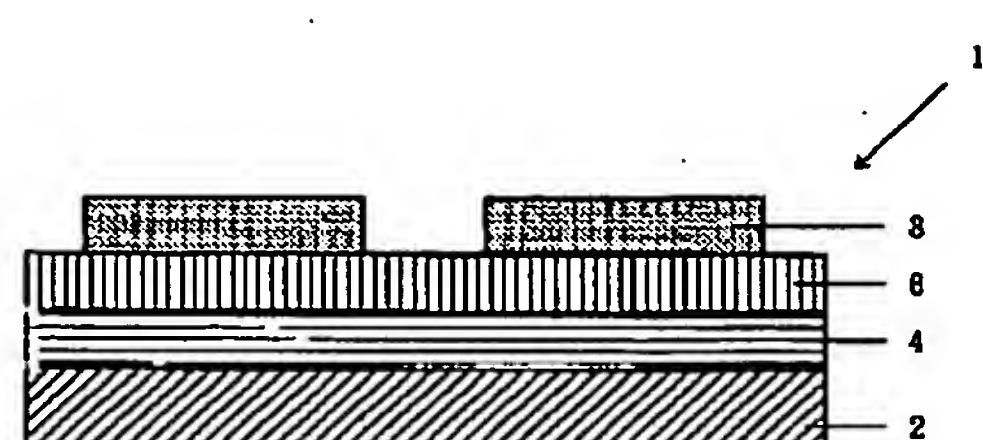


(16) 2000-72977 (P2000-72977A)

【図9】



【図10】



【図11】

